

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-161502

⑬ Int. Cl.

D 01 D 5/00
// B 29 C 47/00
D 01 D 5/08
D 04 H 1/70
1/72
3/07

識別記号

序内整理番号
7438-4L
7425-4F
7438-4L
7438-4L
7438-4L
7438-4L

⑭ 公開 平成3年(1991)7月11日

審査請求 未請求 求項の数 1 (全16頁)

⑮ 発明の名称 静電纺糸の製造方法

⑯ 特 願 平1-299725

⑰ 出 願 平1(1989)11月20日

⑲ 発明者 金子 明成 茨城県つくば市和台47番地 アイ・シー・アイ・ジャパン
株式会社技術研究所内

⑲ 発明者 人見 千代次 茨城県つくば市和台47番地 アイ・シー・アイ・ジャパン
株式会社技術研究所内

⑲ 発明者 星川 潤 茨城県つくば市和台47番地 アイ・シー・アイ・ジャパン
株式会社技術研究所内

⑲ 出願人 アイ・シー・アイ・ジャパン株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番1号 パレスビル

⑲ 代理人 弁理士 八木田 茂 外3名

明細書

1 発明の名称

静電纺糸の製造方法

2 特許請求の範囲

紡糸液を有端電極を用いて電界内に導入することにより、紡糸液から電極に向けて纖維を引出し、かくして形成された纖維を電極上で捕集する静電纺糸法において、紡糸液の噴出口ノズルの材質をポリテトラフロロエチレンとすることを特徴とする、静電纺糸の製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明による静電纺糸の製造法により得られる纖維は、下記のように種々の分野に適用される。

(i) 液晶表示装置

これは、光シャッターと同じように、電場もしくは磁場を印加することで、光透過性が変化するように液晶材料を選択的に制御できる装置であり、具体的には、英國特許出願8729344号、8812135.5号及び特願平1-128000号に記載されているよう

に偏光板を用いることなく、透明導電膜付基板に接持された複雑状態に液晶を含浸させて構成された光散乱型液晶素子である。

(ii) 繊維フィルター

種々の紡糸機械をカード又はステッキング機械のような複雑機械で処理して繊維フリースを製造する方法は知られており、その機械構造はフリースを通りて流れるガスに含まれる塵芥の粒子がフリースによって保留されるようなものであるから、このようなフリースをエアフィルターとして使用できる。そのようなフリースの効率は、大部分機械の微細さと密度如何に依るものである。が過作用に因る別の重要な影響は、機械の静電気的帯電であり、これはフリース内に強力で不均一な電場を作り、それによつて帯電した又は帯電していない塵芥の粒子をその繊維面に附着させ、接着力によつてその表面に保留するのである。この種の電荷は纖維材料がフリースを形成するように処理されている間に、例えばその纖維材料内の摩擦によつて発生し得る。種々の材料で作られる纖維混合

物をこの目的のために使用することも又知られており、それらの各種の材料は互の摩擦の結果異なる帶電をするので、電位差と不均一な電場が繊維の間に発生する。

非常に微細な繊維を強力で安定した電荷と結合できること、最も良いのフィルター効果を期待できる。

従来の筋糸方法は一般に1.0 μm 以上の繊維の厚みを提供する。0.5 μm 以下の大きさの粒子を効果的に保留するような微細な塵芥フィルター即ち“完全なフィルター”を製造するために微細な繊維が必要なのである。

(3) 多孔性シート状製品

多孔性シート状製品は多くの場所で用いられ、この製品を作る材料はこれと接触する化学薬品に不活性であることが必要である。この明細書で用いる「不活性」とは、製品が使用中に露出される環境に対し充分に不活性で機械的寿命を有し得ることを云う。このような製品の代表例は、電解池用隔膜、蓄電池用セパレーター、燃料電池成分過折膜その他のである。これら製品を作る材料が適

しく、静電的に沈着した繊維被覆を使用すれば、これらの臨界的要件の多くに適合することが判つた。主要な要件としては例えば次のものがある。
① 極小の繊維直径（細胞寸法に関して小さいこと）、従つて0.1～1.0 μm 特に0.5～5 μm の繊維直径は殊に適切である。

② ライニングは、その中への細胞の侵入を許容するのに充分に多孔性であるべきであり、そのため理想的には、平均気孔寸法は、5～25 μm 好ましくは7～15 μm のオーダーであるべきである。

③ 好ましくはライニングは、厚さが1.0～5.0 μm のオーダーであるべきである。

④ ライニングは、上記の諸性質を損なわない方法を含むある種の適切な手段によって、そのライニングされるべき物品に対して、接着可能であるべきである。

⑤ ライニングは身体に対し、またはそれと接触するようになる身体細胞もしくは体液に対して有害な物質を含有すべきでない。

当な性質を与えるときには、製品は例えば非濡れ液体（非親和性液体）から濡れ液体（親和性液体）を分離するのに用いられる。

(4) 生体内で体液と接触した状態で導管補助材として用いるための管状の静電フィアリル製品（医療分野）

血液およびリンパ液のような体液と接触する構成要素に対するライニングまたは表面材の脂体の、静電防糸繊維からなる成形マット補助材が与えられる。かかるマットは、管状である。

例えば人工心臓およびその他の循環補助器具の壁上の満足すべき血液および体組織相容性表面の開発の困難、ならびに損傷した自然および人工血管に対する相容性ライニングの開発の困難は、安全な人工器官および組織の開発を妨げている。そのような人工器官および組織の表面上に適切な物質の薄い繊維のライニングを沈着させることによって、それらの血液およびその他組織液相容性を改善できることがわかつた。しかしこの目的のためには、そのライニングは極めて薄いことが望ま

静電防糸法によれば、被覆されるべき物品の表面またはその周もしくはラテアリカを静電防糸法における捕集体とすることによって、当該物品の寸法および輪郭に完全に一致するよういかなるライニングを形成する方法が与えられる。

そのようなライニングの製造に適切な物質としては重合体物質、特に不活性重合体物質がある。好ましい物質の例として、フッ素化炭化水素（例えば適当な分散剤中の分散液から都合よく紡糸できるポリテトラフルオロエチレン）および溶液から紡糸できるポリウレタンが挙げられる。

④ その他

1 μm 以下に細分化された繊維により、酵素、微生物を吸着固定して、細胞培養やバイオリアクター用の固定化繊維状担体への利用も考えられる。

（従来技術）

本発明による繊維状集合体は主として、紡糸液を電界内に導入することにより紡糸液から電極に向かって繊維を引出し、かくして形成された繊維を電極上で捕集する静電防糸法を改良して製造され

特開平3-161502 (3)

る。

液体、例えば繊維形成物質を含有する溶液の静電纺糸法は、公知であり、多くの特許明細書ならびに一般文献に記載されている。

静電纺糸法は、有端電極を用いて液体を電場内に導入し、それにより液体に電極に向つて吸引される性質をもつ繊維を形成させる工程を包含する。液体から引き出される間に繊維は普通硬化する。硬化は、例えば単なる冷却（例えば液体が室温で通常固体である場合）、化学的硬化（例えば硬化用蒸気での処理により）または溶媒の蒸発（例えば脱水により）で行なわれる。製品の繊維は、適宜に配置した受容体上に捕集され、次いでそれから剥離することができる。

静電纺糸法によつて得られる繊維は細く、直徑が0.1～25ミクロンメートルのオーダーである。

繊維が適切な厚さのマットの形態で捕集される場合に、そのようにして得られるマットの固有の気孔性の故に、繊維は、繊維の組成、繊維の沈着密度、繊維の直徑、繊維の固有強度ならびにマッ

トの厚さおよび形状に応じて、広汎多様の用途をもつ不織材料を与える。そのようなマットを他の物質で後処理して諸性質を改変すること（例えば強度または耐水性の向上）も可能である。

それぞれが最終製品に所望の特性を与える複数の成分を含む液体を筋糸するか、または同時に沈積して緊密に混合した異なる物質の複数集合体をもつマットを形成する異なる組成の繊維を別々の液体源から筋糸するかのいずれかにより、繊維の組成を調節して、種々の性質をもつ繊維を得ることができる。別法は、（例えば受容体表面上に沈積する繊維を時間の経過につれて変えることにより）沈積した種々の繊維の複数層（または同じ物質の繊維であるが異なる特性、例えば直徑をもつ繊維の複数層）をもつマットを作ることである。例えばそのような変化を生じさせる一方法は、繊維を静電纺糸する複数組の筋糸口金に対して連続して移動受容体を通過させ、受容体が筋糸口金に対して適当な位置に達したときに繊維を連続して沈積せることである。

ここで、「マット」なる用語は、静電纺糸繊維の沈積物からなる繊維状集合体を意味する。

上記した有端電極を用いた静電纺糸の製造法は特公昭59-12781号、同60-43981号、同62-61703号、同62-11861号、同63-543号、特開昭55-76156号の公報に記載されているが、有端電極兼噴出口ノズル（以下、ノズルと称する）の材質については、細かい記載はなく、公報の中の図から判断して、導電性ノズルを使用していると考えられる。又、特願平1-128000号においては、タフノール（TUFNOL 番號）が用いられる。又、それ以外には、この種のノズル用材料としては加工性、耐溶剤性の点から見て、ポリアセタールが使用されている。

（発明が解決しようとする課題）

静電纺糸法においては、特公昭59-12781号、同60-43981号、同62-61703号、同63-543号の公報に記載されているように、導電性ノズルを用いて筋糸液を電極内に導入することにより筋糸液から電極に向けて繊維を引出し、かくし

て形成された繊維を電極上でシート状その他適宜の形態で長時間にわたつて捕集すると、繊維を引出す筋糸現象（以下、スプレーと呼ぶ）が不安定で、時間とともにその方向や、並がりの度合いが変化したり、途中、何回にもわたつて目づまりによる断続的なスプレーとなつたりする。

又、特願平1-128000号に記されているタフノールのノズルを用いても、ポリアセタールのノズルを用いても、同様な不安定現象が発生する。このような現象は大量生産を考慮した場合、製品の安定生産を困難とさせ、非常に重要な問題となる。本発明の目的は、この問題を解決することにある。

（課題を解決するための手段）

本発明において、筋糸液の高分子ポリマーとしてはポリビニルアルコール（以下PVA）、ポリビニルブチラール（以下PVB）、ポリアクリルエトリル、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリテトラフルオロエチレン（PTEF）、ポリウレタン、フッ素化炭化水素、ポリエステルポリアミ

特開平3-161502(4)

ド及びポリアクリルアミド、ポリステレン、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルビロリドン、ポリエチレンオキシドなどを用い、これらを溶解可能な溶媒に溶解させ、もしくは分散可能な溶媒に分散させ、紡糸液を得る。

紡糸液は静電紡糸法により、電場内に導入し、電極に向かつて吸引される柱状をもつ纖維となる。生成した纖維は適宜に配置した受容体上に捕集される。

本発明は、前述した目的を達成するため、かかる静電紡糸装置における有効電極兼噴出口（以下、ノズルと称する）の材質をポリテトラフロロエチレンとすることを特徴としている。

（実施例）

以下、図面を参照しながら、この発明の実施例について説明する。

さらに図をもつて詳しく説明する。

紡糸液を静電電界中へ導入するには、任意の便宜な方法を用いることができ、例えば我々は、紡糸液をノズルに供給することによって、紡糸液を電界中の適切な位置に与え、そのノズルから、紡

纖維が引き寄せられる表面は、ドラムの表面のような連続表面であり、その連続表面上にベルトを通過させて、形成されてベルトに付着した纖維がそのベルトによつて運ばれて、荷電領域から引き出されるようになつてゐる。そのような構成は、添付図面に示されている。第1図で、1はアースした注射器で、纖維の生産速度と調節した速度で、紡糸液を軸槽から供給される。ベルト2は駆動ローラ3および遊びローラ4で駆動される金剛で、これに対し、発生器5（図面ではグアンデ・グラフ装置）が静電荷を与える。ベルト2からの纖維状集合体6の除去は任意手段例えれば吸引またはエアージェットによつて、あるいはベルト2から纖維状集合体の剥離を行つて行うのに充分な荷電を有する平行な第2ベルト7によつて、行うことができる。図面では、纖維状集合体は、ベルトに対し回転するローラ7により取上げられる。

ノズルの荷電表面からの最適距離は、極めて簡単な試験により決定できる。例えば、20KVオーダーの電位を有する荷電表面を用いるときは、

糸液を電界によつて引出して、纖維化を生じさせた。この目的的ためには、適宜な装置を用いることができ、例えば我々は、紡糸液を注射器筒から接地注射針の先端へ供給し、その先端を、静電気荷電表面から適切な距離に配置しておいた。すると、針先端を去るときに、針の先端と荷電表面との間に纖維が形成された。

紡糸液の設細度を、当業者には自明の他の方法で電界内に導入することもでき、その點の唯一の要件は、それらの液滴を、電界内において纖維化が起こりうるような距離に、静電気荷電表面から離して保持しうることである。例えば、紡糸液滴を金属網ののような連続物体上に乗せて電解中へ投入することができる。

紡糸液をノズルから電界中に供給する場合、数個のノズルを用いて、纖維生産速度を向上することもできる。紡糸液を電界内に導く別の方法も用いられ、例えば有孔板（孔にはマニホールドから紡糸液を供給する）が用いられる。

説明の目的のために以下に示す例においては、

10～25cmの距離が適当なことが判明したが、帶電量、ノズル寸法、紡糸液流量、荷電表面積等が変化すると、最適距離も変わるが、簡単な試験に便宜に決定できる。

用い得る纖維収集の別の方法は、実質上上記のような大型の回転円筒状帯電収集表面を用いることであるが、ベルト上を持ち去る代りに、纖維は、非導電性ピックアップ手段により表面の他の点から収集される。別の例では、静電気帯電表面は、ノズルに対し向軸的にかつ適切な軸方向距離で設けたチューブの内外表面とすることができる。あるいは纖維の沈積およびチューブ体の形成は、管状または中央円筒状皮膜具で行うことができ、所望により、引き続き適宜な手段で、その成形具からマットを取り外す。用いる静電気電位は、一般に5KV～1000KV、好ましくは10～100KV、より好ましくは10～50KVの範囲である。所望の電位を作る任意の適当な方法が用いられる。したがつて、第1図では普通のグアン・デ・グラフ装置の使用を示したが、他の市販のより便利な機

度が公知であり、これらも適当である。

勿論、静電荷を荷電表面から逃がさないのが望ましく、荷電表面が付帯設備、例えば機械搬築用ベルトと接触している場合、そのベルトは非導電性材料製でなければならない(しかし勿論、そのベルトは荷電表面を紡糸液から絶縁してはならない)。ベルトとしてメンシュ寸法3mm)薄い"テリレン"(登録商標)製ネットを用いるのが便利なことが判明した。装置の支持体、ペヤリング等はすべて適当に絶縁すべきことは明らかである。

以上は、本発明を防水性シート状製品や機械フィルターの製造に適用する時に好ましい静電防糸法についての説明であるが、液晶粒子に適用する際には第2図の装置が好ましい。これに図示されるノズル11は、内径0.2mmで、ノズル11の内部に金属端子があり、これに、数10KVの高圧が印加される。紡糸液は、ノズル11の先端から、通常は1ml/時～20ml/時好ましくは2～5ml/時の流量で流出し、高電場のために引出され、細い機織が形成される。ノズル11に對向す

イ・ヘッドすなわちノズル11がローラー14で運ばれ、コンベヤー15のベルト16に向けられ、ガラス基板、PES、PET、等がコンベヤー15で運ばれ、ノズル11の下を通りすぎる。

ノズル11の詳細な断面は、第4図に示される。ノズル11は、一般には円柱状で、その先端部は円錐状になつていて。紡糸液は、1つ以上の通路16から、中間部分17を通り、噴出口18へ運ばれる。中間部分17と噴出口18との間の部材20が收付けられる。この部材20は、高電圧部21(第3図)を介して、高電圧発生器24の高電圧端子22に接続され、高電圧発生器24のアース部26は、コンベヤーの裏側にある基準面28に接続される。

高電圧発生器24によつて、部材20が高電圧を有し、基準面28がアースされているので、急峻な電圧勾配が、噴出口18の付近に発生する。マイナス電荷が、非常に強い電磁気的力で基準面28に引つ張られ、それに伴い、紡糸が噴出口

る位置でノズル11から20cm程度のところに、アースされた透明導電極付き基板12が配置され、これに、前記の細い機織が堆積する。第2図の中に示されるように、ケージと呼ばれる補助電極13にノズル11より低い電圧を印加することで、紡糸液滴を無駄なく基板に堆積させることができである。補助電極13は存在しなくとも、静電紡糸は指向性があり、かなり高い生産効率で、細い機織が基板に堆積するが、補助電極13により、さらに効率よく機織を収集でき、これは、より好ましい形態である。

補助電極13の電圧は5～20KV程度で良く、最適の電圧は、ノズル11の高さ、補助電極13の高さ、中心からの補助電極13の距離、ノズル11の電圧など、様々な要因に依存する。機織が堆積される基板13は、通常、適ましくは、X-Yステージ(図示なし)によつて移動させられ、これによれば、均一な静電紡糸が可能である。

又、さらに、連続生産を考えると、第3図のような装置が有用である。第3図において、スプレー

18から引出され、スプレーされる。

このスプレー現象は、非常に複雑で、その原因は困難を極めるが、電界中での液体の挙動は、その粘度、誘電率、表面張力、蒸発速度、導電率によつて決められていると考えられている。

このスプレーを長時間行なうと、噴出口18の付近に、ポリマーが付着してくる。このポリマーは、場合によつては、噴出口18をふさぎ、スプレー現象を中断せたり、又はスプレーの方向を変化せたり、その点がり方を不安定にさせる。しかるに本発明におけるポリテトラフロロエチレンを材料としたノズルを用いると、噴出口18の付近には、ポリマーが付着がおこらない。これは紡糸液とポリマーのねれ特性に起因すると考えられ、タフノール又はポリアセタールでは、紡糸液のねれ性がよく、溶液が蒸発した後に噴出口18の周辺にポリマーが付着して残つてしまつが、ポリテトラフロロエチレンは、紡糸液をはじきやすく、そのため噴出口18の付近にポリマーが付着しないで、よつて長時間に亘つて安定なスプレー

が行なわれる。

2種類の紡糸液を使用する場合には、第5図または第6図に示されるノズルが望ましい。第6図では、平行な2つの幅19mm、19mmが、スプレー端(ノズル端)18mmから離れた所に位置し、高電圧の部材20mm、20mmが、それぞれ図示のように配置される。2つの紡糸液は、幅19mm、19mmから出て、幅58mm、58mmをつたわり、ノズル端18mmにおいて、初めて互に接触し、スプレーされる。第5図では、高電圧の部材20mmが、スプレー端18mmに存在する。

この例を拡張して、幅19mmをたくさん設ければ、2より多くの紡糸液を同時にスプレーすることは可能である。なお、第5図および第6図のノズルにおいても高電圧の部材20mm、20mm以外の材質をポリテトラフロロエチレンとすることで、スプレーの質が向上でき、長時間の安定使用が可能となる。

さらに大量生産を考えると21のようなノコギリ齒状のマルチノズル114(第7図)が有効と

はPTFEを安定化しうる任意の範囲のものでよく、例えばトリトンX100およびトリトンDN65である。紡糸液は、接地針端から20cmに位置したネット(ローラー上の荷電: 20KV-Ve)上へ20本のポリテトラフロロエチレンのノズルから紡糸した。2時間スプレーを行なつたが途中まつたく不安定などなく、問題は発生しなかつた。

液幅は約1.6mm幅にわたつて均一化し、3.0mmのシートが得られた。次いでこのシートを取り除き、ステンレス鋼ガーゼ上に置き、36.0°Cで5分間焼結した。強韧な多孔性の白色のわずかに粗な、均一厚のシートが得られ、このものは60gの自由空間を有する網状構造に外壁上一体に結合した平均直径2~3ミクロンの液滴から構成されていた。

実験例2

複数層成ポリマーとしてPVB(西独ヘキスト社、B60T)を用いこのものをイソプロピルアルコールに溶解して6%溶液とした。

0.25gのCoronate HL(日本の日本ポリ

なる。これにも、ポリテトラフロロエチレンを用いることは可能である。

以上に述べたように、紡糸液を有端電板を用いて電界内に導入することにより、紡糸液から電極に向けて、液滴を引出し、かくして形成された液滴を電極上でシートの形で捕集する静電紡糸法において、紡糸液の噴出口ノズルの材質をポリテトラフロロエチレンとすることで、長時間の安定したスプレーが可能となる。

実験例1

第1図の装置を使用した。ベルトは、テリレン(登録商標)の20mm幅のネットであつた。

60gのPTFE固形分含量で2%のトリトンX-100界面活性剤(ロームアンドハース社)を含む(PTFE基準w/w%)水性ポリテトラフルオルエチレン分散液80部(w/w)とポリエチレンオキシド"ポリオクス" WSRN 3000の10%水溶液20部(w/w)とを混合することにより、紡糸液を作つた。このPTFEは数平均粒径0.22ミクロンであり、標準比重2.190であつた。界面活性剤

ウレタン株式会社(NPUと略称)から入手)を架橋剤として、50グラムのポリビニール・アセテール溶液に加え、均一に溶解する迄溶解した。ついで、酸化インディウム・酸化スズ(15:5)を基材とする透明導電層をポリエチレン・フィルム上に、スピッタリング法で、500Åの厚さに形成させ、このものを切断して、厚さ100μmの7mm×7mmの個片とした。ついで、第2図のような静電紡糸装置に第4図のポリテトラフロロエチレン製ノズルを採用したもの用いて、上記のポリビニール・アセテール液を上述の導電性ポリエチレン・フィルム上にスプレーさせた。ポリマー溶液の流速は2.0cc/時であり、噴出電圧は直流2.5キロボルト、ケージ電圧10KV、ノズル高さ2.3mmであつた。スプレー時間は1時間30分であつたが、この間スプレー状態に何の変動も見られなかつた。

(比較例1)

実験例2とまつたく同じ紡糸液を、まつたく同じ条件で、第2図の装置でポリアセタールのノズ

ルを用いて、スプレーした。

スプレー開始から20分後には不安定となり、30分後にはスプレーは止まつてしまつた。

実験例3

ポリマーとしてポリビニールアルコール(PVA, RDII Co., Ltd 製, 分子量: 125,000)を用い、これをイソアプロビルアルコールと水よりなる混合溶媒(混合比は50対50)上に溶解して3.5%液とした。実験例2と同様にして導電性ポリエスチル・フィルムを調製した後、第3図の静電防糸装置に第4図のポリテトラフロロエチレン製ノズルを用い、PVA防糸液の流量を2.0cc/時とし、噴口圧を直圧で2.8キロボルトとして、上記の導電性フィルム上に前記のPVA溶液をスプレーさせた。スプレー時間は、2時間10分であつたがこの間スプレー状態に何の変動も見られず、フィルム上全領域にわたつて、均一に被覆マットが沈着した。

(比較例2)

実験例3とまったく同じ防糸液を、まったく向

→20kVの静電荷を負荷した。円筒状受容体を100 rpmで回転させた。ノズルは座地しておいた。スプレー時間は4.5分でその間スプレー状態に何の変動も見られなかつた。

形成されたポリウレタン被覆は2~4ミクロンの平均直径であり、受容体表面に管状マットの形で被覆された。厚さが約2mmとなつたとき静電防糸を終了した。その管状マット製品はスリーブから剥離できた。

このようにして得られる製品の対液体接面張力特性を測定するため、上記装置の円筒状受容体の代りにベルト状移動平面受容体を用いて上記操作を繰返して厚さ7.5ミクロンの平らなマットを作つた。このマットは、「ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス」1969年第13号第1741~1747頁に記載されるオウエン及びウエント(Owenet-Wendt)改良法で測定したところ、75°の接触角を示し、また静水圧ヘッド試験(英國標準BS 2823)で1.7cmの水柱を支持した。またこの平らなマットから切り出した円板(直径

じ条件で、第3図の装置でタフノールTUFNOL登録商標のノズルを用いて、スプレーした。2時間にわたつてスプレーは可能であつたが、途中2回、各4分、7分間スプレーが中断された。又、中断前、10分間程度、スプレーの方向と並がりが一定でなく、たえず変化していた。

実験例4

ジメチルホルムアミド/メチルエチルケトン混合溶剤中のポリウレタン[ダルトフレックス(Daltex)]の2.5%溶液(導電率 1×10^{-4} モー/cm)を防糸用溶液として用いた。静電防糸装置は第8図に示した形式のものを用いた。第8図で4-1はポリテトラフロロエチレン製ノズル、4-2および4-3は円柱状受容体、4-4は静電発電機(バン・デ・グラーフ機)、4-5は防糸液の通路を示す。ノズル直径0.25mmのポリテトラフロロエチレン製ノズル4-1と、供給通気室ポリウレタン充包体のスリーブ4-2を有する金属性4-3からなる円筒状受容体との間の距離を1.5cmとした。発電機4-4により受容体に

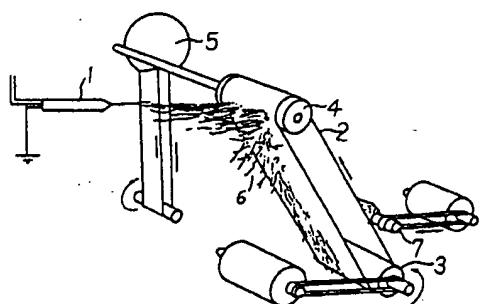
1.3cm)を、一定区域の皮膚金属を切抜したカサギの骨の表面に適用したところ、マント内への液体の浸透は見られず、治つた傷には光沢組織が存在せず美しく整つていた。

4図面の簡単な説明

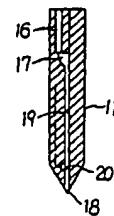
第1図は、静電防糸装置の1例を示す斜視図である。第2図は、静電防糸装置の第2例を示す斜視図である。第3図は、静電防糸装置の第3例を示す断面図である。第4図、第5図、第6図および第7図は、静電防糸装置に採用されるノズルの3つの断面図および1つの斜視図である。第8図は、静電防糸装置の第4例を示す。

図面において、1および1-1はノズル、1-6は防糸液の通路、1-7は中間部分、1-8は噴出口、2-0は高電圧の部材、2-8はアースされた基準面を示す。

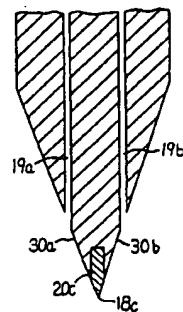
第1図



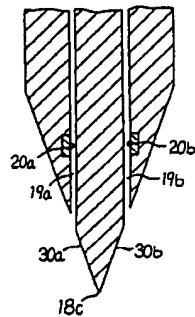
第4図



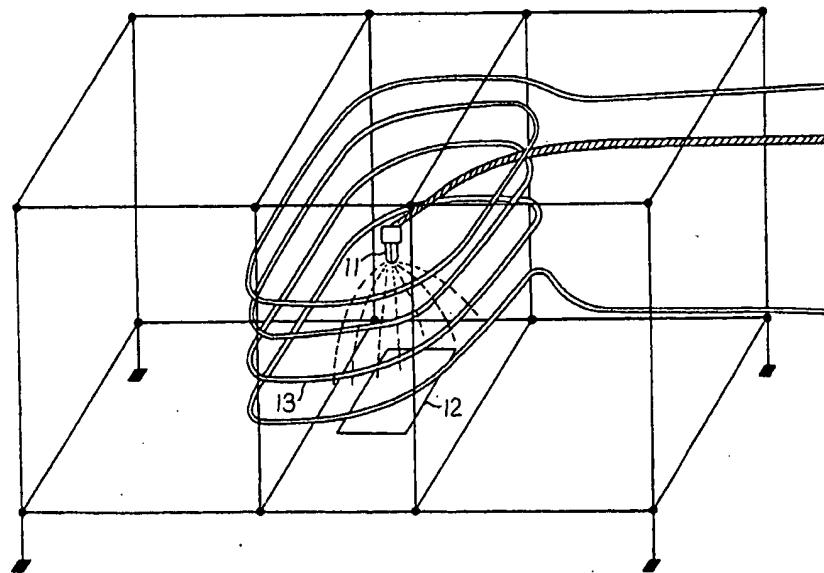
第5図



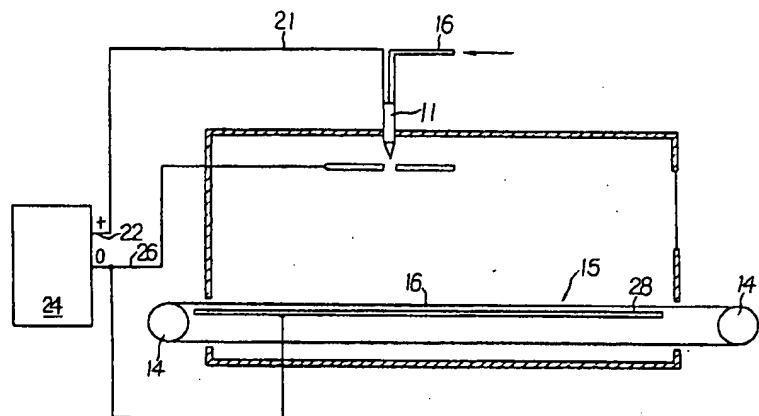
第6図



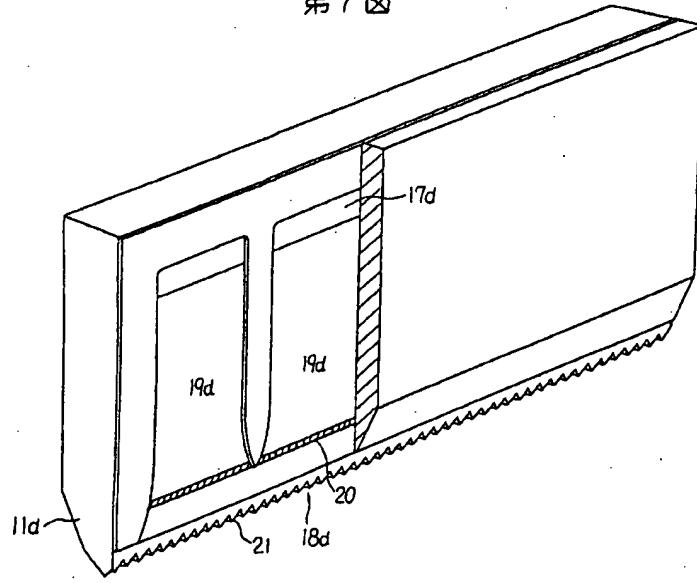
第2図



第3図



第7図



特開平3-161502(10)

特許出願(日本)

平成3年2月15日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成1年特許開第 299725号

2. 発明の名称

静電纺糸の製造方法

3. 納正をする者
事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
パレスビル

名称 アイ・シー・アイ・ジャパン株式会社

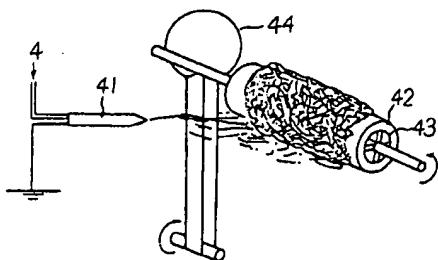
4. 代理人
〒105 住所 東京都港区西新橋1丁目1番15号
物産ビル別館 8F (3591)0261

(8845)氏名 八木田 康



3.2.15
特許庁

第8図



5. 納正の対象

明細書の全文及び図面。

6. 納正の内容

- (1) 明細書全文を別紙のとおり納正する。
- (2) 図面の第1図、第5図及び第6図を削除し、第3図を第1図、第4図を第3図、第7図を第4図、第8図を第5図とそれぞれ番号を補正する。
- (3) 前記番号を補正した図面の第1図、第4図及び第5図を添付の図面と納正する。

全文納正明細書

1. 発明の名称 静電纺糸の製造方法

2. 特許請求の範囲

纺糸筒を有端電極を用いて電界内に導入することにより、纺糸筒から電極に向けて線維状物質を引出し、かくして形成された線維状物質を電極上で捕集する静電纺糸法において、纺糸筒を噴出させるノズル先端部の材質をポリテトラフルオロエチレンとすることを特徴とする、静電纺糸の製造方法。

3. 発明の詳細を説明

(産業上の利用分野)

本発明は、静電纺糸法による線維状物質の製造方法に関する。更に詳しくは、静電纺糸法によつて線維状物質を製造する装置の噴出口ノズルの材質の改良に関する。

(従来技術)

本発明による線維状集合体は主として、纺糸筒を電界内に導入することにより纺糸筒から電極に向けて線維状物質を引出し、かくして形成された

複雑状物質を電極上で捕獲する静電防糸法を改良して製造される。

液体、例えば複雑状物質を含有する溶液の静電防糸法は、公知であり、特公昭59-12781号、同60-43981号、同62-61703号、同62-11861号、同63-543号、特開昭55-76156号の公報に記載されているが、有端電極導出口ノズル（以下、単にノズルと称する）の材質については、細かい記載はなく、公報の中の図から判断して、導電性ノズルを使用していると考えられる。また特開平2-23316号においては、タフノール（TUFNOL登録商標）が用いられている。また、それ以外に、この種のノズル用材料としては、加工性、耐溶剤性等の点から見て、ポリアセタールが使用されている。

（発明が解決しようとする課題）

静電防糸法においては、特公昭59-12781号、同60-43981号、同62-61703号、同63-543号の公報に記載されているように、導電性の材質と思われるノズルを用いて防糸液を電界内に導入

糸液を噴出させるノズル先端部の材質をポリテトラフルオロエチレンとすることを特徴とする静電防糸の製造方法である。

ポリテトラフルオロエチレンは、耐熱性、耐溶剤性のきわめてすぐれたプラスチックであり、射出成形、押出成形、ラム押出成形等の通常の加工方法によつて作製することができる。

本発明に使用されるノズルは、複雑な電極取付加工を要るので、ポリテトラフルオロエチレン樹脂をラム押出成形して得られる部品を機械加工することによつて作製される。

本発明において、防糸液を噴出するノズル先端部とは、噴出口が端口しているノズル先端部及びその付近を意味し、通常はコーン状を呈している。本発明においては、ノズルの製作上の便宜から、ノズル全体をポリテトラフルオロエチレンで製作することもできる。

本発明におけるノズルの先端部に開口する噴出口及び噴出口通路の内径は、0.01mmから5mmの範囲が望ましく、更に好ましくは0.05mmから1

することにより防糸液から電極に向けて複雑状物質を引出し、かくして形成された複雑状物質を電極上で、シート状その他適宜の形態で長時間にわたつて捕獲すると、複雑状物質を引出す防糸現象（以下、スプレーと呼ぶ）が不安定で、時間とともにその方向や、並がりの度合いが変化し、途中、何回にもわたつて目詰まりによる断続的なスプレーとなる。

特開平2-23316号に記載されているタフノールのノズルを用いても、ポリアセタールのノズルを用いても、同様な不安定現象が発生する。このような現象は大量生産を考慮した場合、製品の安定生産を困難とさせ、非常に虞懼を問題となる。本発明の目的は、この問題を解決することにある。

（課題を解決するための手段）

本発明は、前述の課題を解決するためになされたものであり、防糸液を有端電極を用いて電界内に導入することにより、防糸液から電極に向けて複雑状物質を引出し、かくして形成された複雑状物質を電極上で捕獲する静電防糸法において、防

糸である。

本発明においては、いわゆる静電防糸法において使用されるあらゆる高分子物質溶液等が使用される。本発明でこのようにして使用される高分子ポリマーを例示すれば、ポリビニルアルコール（以下PVA）、ポリビニルブチラール（以下PVM、ポリアクリルニトリル、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリウレタン、フッ素化炭化水素、ポリエステルポリアミド及びポリアクリルアミド、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルビロリドン、ポリエチレンオキシドなどがあり、これらを溶解するか溶解可能な溶媒に溶解させ、もしくは分散可能な溶媒に分散させて防糸液を得る。

防糸液には、複雑状物質を構成するポリマーと相溶性のある樹脂、可塑剤、紫外線吸収剤、若干の染料等の化学物質が混合されていても良い。

更に、複雑状物質の耐熱性やその他の特性を向上させるための架橋剤、硬化剤、反応開始剤、あ

るいは屈折率調整のための少量の飛加剤が混合されても良い。

紡糸液は静電纺糸法により、電場内に導入し、電極に向かつて吸引されて複雑状物質となる。生成した複雑状物質は適宜に配置した電極上に捕集される。

複雑状物質を捕集する電極とは、金属、無機物、有機物のいかなるものでも導電性を示さえすれば良い。また絶縁物上に、導電性を示す金属、無機物、有機物の薄膜を持つものであつても良い。該薄膜は、蒸着、スパッタリング、CVD等の真空技術を用いて、または通常のコーティング技術を用いて形成できる。

以下、図面を参照しながら、本発明を具体的に説明する。

(実施例)

静電纺糸法においては、連続生産を考えると第1図のような装置が有効である。第1図において、スプレーへッドすなわちポリテトラフルオロエチレンで作製されたノズル11が、ローラー14で

マイナス電荷が、非常に強い電磁気的力で基盤面28に引つ組られ、それに伴い、紡糸が噴出口18から引出され、スプレーされる。

このスプレー現象は、非常に複雑で、その解釈は困難を極めるが、電界中での唇の挙動は、その粘度、誘電率、表面張力、蒸発速度、導電率によつて決められていると考えられている。

このスプレーを長時間行なうと、噴出口18の付近にポリマーが付着してくる。このポリマーは、場合によつては噴出口18をふさぎ、スプレー現象を中断させたり、またはスプレーの方向を変化させたり、その量がり方を不安定にさせる。しかるに本発明におけるポリテトラフルオロエチレンを材料としたノズルを用いると、噴出口18の付近にはポリマーの付着がおこらない。これは紡糸液とポリテトラフルオロエチレンのぬれ特性に起因すると考えられ、タフノールまたはポリアセタールでは、紡糸液のぬれ性がよく、溶液が蒸発した後に噴出口18の周辺にポリマーが付着して張つてしまつが、ポリテトラフルオロエチレンは、紡

動されるコンベヤー15のベルト10に向けられ、ガラス基板、PES、PET、等がコンベヤー15で運ばれ、ノズル11の下を通りすぎる。

ノズル11の詳細な断面は、第3図に示される。ノズル11は、一般には円柱状で、その先端部は円錐状になつてゐる。紡糸液は、一つ以上の通路16から、接続部17を経て噴出口通路19を通り、噴出口18へ運ばれる。接続部17と噴出口18との間の噴出口通路19の噴出口18に近いところに、導電性の部材20が取付けられる。この部材20は、高電圧端子21(第1図)を介して、高電圧発生器24の高電圧端子22に接続され、高電圧発生器24のアース端子25は、コンベヤーの裏側にある金属板28に接続される。

本発明においては、ノズル11の材質をポリテトラフルオロエチレンにすることを特徴としている。

高電圧発生器24によつて、部材20が高電圧を有し、基盤面28がアースされているので、急峻な電圧勾配が、噴出口18の付近に発生する。

お唇をはじきやすく、そのため噴出口18の付近にポリマーが付着しにくく、よつて長時間にわたつて安定なスプレーが行なわれる。

さらに大量生産を考えると、ノコギリ歯状のマルチノズル11'(第4図)が有効となる。これに、ポリテトラフルオロエチレンを用いることでスプレーの質を向上でき、長時間の安定使用が可能となる。

以上に述べたように、静電纺糸法において、紡糸液の噴出口ノズルの材質をポリテトラフルオロエチレンとすることで、長時間の安定したスプレーが可能となる。

本発明による静電紡糸の製造方法では、第2図に示した装置を適用することも可能であり、以下簡単にその使用方法を説明する。

内部に金属端子を持つノズル11は、内径0.2mmで数10kVの電圧が印加される。紡糸液は、ノズル11の先端から通常1~50cc/時、好ましくは2~20cc/時の流量で流れ出し、高電圧のために曳糸され、細い複雑状物質が形成される。

ノズルに對向する位置に、接地された透明放電付きの基板1・2が置かれ、この基板上に複雑状物質が堆積する。この際、図中に示したように補助電極1・3にノズル1・1よりも低い電圧を印加し、得られた複雑状物質を無駄なく基板1・2に堆積させることが可能である。補助電極1・3を設けなくても静電防糞には指向性があり、かなり高生産効率で複雑状物質が基板に堆積するが、補助電極の使用は、より好ましい。この補助電極は、通常ケージと称される。

補助電極の最適電圧は、ノズルの高さ、補助電極の高さ、中心からの距離、ノズル電圧等さまざまな要因に依存するが、通常は0～20kV程度で良く、好ましくは0～10kV程度である。

複雑状物質が堆積する基板は、図中には記載されていないがX-Yステージにより移動させながら静電防糞し、均一な堆積物を得ることが望ましい。

実施例1

複雑形成用ポリマーとしてPVB(西独ヘキスト

社B 60 T)を用いこのものをイソプロピルアルコールに溶解して6%溶液とした。

0.25グラムのCoronate HL(日本ポリウレタン株式会社(NPUと略称)から入手)を架橋剤として、50グラムのPVB溶液に加え、均一に溶解する迄振盪した。ついで、酸化インジウム・酸化スズ(95:5)からなる透明導電層をポリエチル・フィルム上に、スペッタリング法で500Åの厚さに形成させ、このものを切断して、厚さ100μmの7cm×7cmの個片とした。ついで、第2回のような静電防糞装置に第3回のポリナトリウムオロエチレン(ICIフルオシQ201:フルオシは英國ICI社の登録商標)製ノズルを採用したものを用いて、上記のPVB溶液を上述の導電性ポリエチル・フィルム上にスプレーさせた。ポリマー溶液の流速は2.0cc/分であり、噴出口電圧は直流25kV、ケージ電圧10kV、ノズル高さ2.3cmであつた。スプレー時間は1時間30分であつたが、この間スプレー状態に何の変動も見られなかつた。

比較例1

実施例1と同じ防糞液を、全く同じ条件で、第2回の装置でポリアセタールのノズルを用いてスプレーした。

スプレー開始から20分後には不安定となり、30分後にはスプレーは止まつてしまつた。

実施例2

ポリマーとしてPVA(BDH Co. Ltd 製、分子量: 125,000)を用い、これをイソプロピルアルコールと水よりなる混合溶媒(混合比は50対50)に溶解して3.5%溶液とした。実施例1と同様にして導電性ポリエチル・フィルムを調製した後、第1回の静電防糞装置に第3回のポリナトリウムオロエチレン製ノズルを用い、PVA溶液の流速を2.0cc/分とし、噴出口電圧を直流28kVとして、上記の導電性フィルム上に前記のPVA溶液をスプレーさせた。スプレー時間は、2時間10分であつたが、この間スプレー状態に何の変動も見られず、フィルム上全領域にわたつて、均一な複雑状集合体が得られた。

比較例2

実施例2と同じ防糞液を、同じ条件で、第1回の装置でタフノールTUPNOL(登録商標)のノズルを用いてスプレーした。2時間にわたつてスプレーは可能であつたが、途中2回、各4分間、7分間スプレーが中断された。また中断前、10分間程度、スプレーの方向と拡がりが一定でなく、たえず変化していた。

実施例3

ジメチルホルムアミド/メチルエチルケトン混合溶媒中のポリウレタン(Daltoflex)3308(商標)の2.5%溶液(導電率 1×10^{-6} シーメンス cm^{-1})を防糞用溶液として用い、静電防糞装置は第5回に示した形式のものを用いた。第5回において、1-1はポリテトラフルオロエチレン製ノズル、4-2および4-3は円柱状受容体、4-4は静電発電板(バン・デ・グラーフ板)、1-6は防糞液の通路を示す。ノズル直径0.25mmのポリテトラフルオロエチレン製ノズル1-1の先端部と、供試導通気泡ポリウレタン

発泡体のスリーブ 4-2 を有する金属管 4-3 からなる円筒状受容体との間の距離を 1.5 cm とした。充電機 4-4 により受容体に -20 kV の静電荷を負荷した。円筒状受容体を 100 rpm で回転させた。ノズルは接地しておいた。スプレー時間は 4.5 分でその間スプレー状態に何の変動も見られなかつた。

形成されたポリウレタン繊維状物質は 2 ~ 4 mm の平均直径であり、受容体表面に管状マットの形で捕集された。厚さが約 2 mm となつたときに静電防糸を終了した。その管状繊維状集合体製品はスリーブから剥離できた。

このようにして得られた製品の対極体表面強力特性を測定するために、上記装置の円筒状受容体の代りにベルト状移動平面受容体を用いて上記操作を繰返して厚さ 7.5 μm の平らな繊維状集合体を作製した。この繊維状集合体は、「ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス」 1969 年第 13 号第 1741 ~ 1747 頁に記載されるオウエン及びウエント (Owent-Wendt) 改良法

させて構成された光散乱型液槽粒子である。

(2) 繊維フィルター

従来の防糸法による繊維は、一般に 1.0 mm 以上の直径を持つ繊維を提供する。0.5 mm 未満の粒子を効果的に捕捉するための繊維フィルターを製造するために、0.5 mm 未満の直径を持つ繊維状物質のみから成る繊維状集合体が要求されている。

(3) 多孔性シート状製品

例えば電解電池用隔膜、蓄電池用セパレーター、燃料電池成分透析膜などに応用できる多孔性シート。ポリマーが適切な特性を有するときには、非溶れ液体（非親水性液体）から溶れ液体（親水性液体）を分離する隔膜としても使用できる。

(4) 医療用人工血管のライニング材料

人工心臓や人工血管の壁面は、接触する血液等の生体内生理物質と相容性を持たなければならぬ。この相容性は、これら人工器官の壁表面上に適切な物質よりも繊維を多くライニングすることによつて改善することが分かつている。このラ

イニングしたところ、75° の接触角を示し、また静水圧ヘッド試験（英國標準 BS 2823）で 1.7 cm の水柱を支持した。また、この平らな繊維状集合体から切り出した円板（直径 1.3 cm）を、一定区域の皮膚金属を切削したクサギの器の表面に適用したところ、繊維状集合体内への侵入は見られず、治つた傷には元々組織が存在せず美しく整つていた。

以上のような本発明の製造方法で製造される繊維状集合体は、通常直径 0.1 ~ 2.5 mm の細い連続した繊維状物質の集合体であり、その応用範囲は、きわめて広く、かつ非常に貴重なものである。

(II) 製品表示装置

これは、光シャッターと同じように、電場もしくは磁場を印加することで、光透過性が変化するような新規材料を選択的に割離できる装置であり、具体的には、英國特許出願 8729544 号、

8812135.5 級及び特開平 2-23316 号に記載されているように偏光板を用いることなく、透明導電膜付基板に挿入された繊維状物質層材に液晶を複数

イニング材料の主要な必要条件は、

① 細胞寸法に比べて纖維の直径が小さいこと。

例えば直径は、0.1 ~ 1.0 mm、より望ましくは 0.3 ~ 5 μm であり、出来るだけ細い纖維を用いる方が、より理想的なライニング材料を得ることができる。

② ライニングは、その中に細胞の侵入を許容するのに十分な多孔性を持つこと。理想的な平均気孔寸法は、5 ~ 2.5 mm、望ましくは 7 ~ 1.5 mm である。

③ ライニングの厚みは、好ましくは、1.0 ~ 5.0 mm である。

④ ライニングは、ライニングされるべき壁面に、上記の特性を損なわない方法で接着可能であること。

⑤ ライニング中に生体や細胞に対して有害な物質を含まないこと。

本発明にかかる静電防糸法によれば、例えば、ポリマーとしてフッ化炭化水素やポリウレタンを使用して、上記の要件を満足するライニング材料

を形成することができる。

⑤ 細胞培養・バイオリアクター用の固定化用担体

直径 0.5 μm 未溝に微細化された複数状物質に、
液体や微生物を固定化して、細胞培養やバイオリ
アクター用の固定化用担体として利用するこ
とができる。

4 図面の簡単な説明

第 1 図は、静電防糞装置の 1 例を示す斜視図で
ある。

第 2 図は、静電防糞装置の第 2 例を示す斜視図
である。

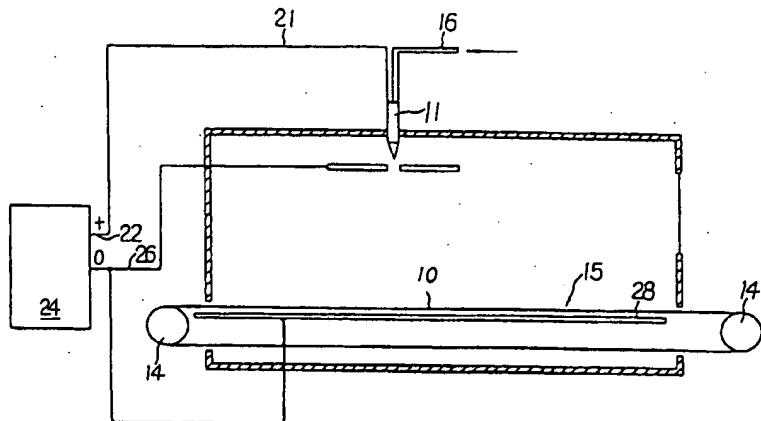
第 3 図、第 4 図は、静電防糞装置に採用される
ノズルの 1 つの断面図および 1 つの斜視図である。

第 5 図は、静電防糞装置の第 3 例を示す。

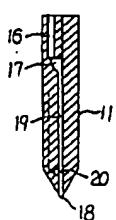
図面において、10…ベルト、11…ノズル、
12…基板、13…補助電極、14…ローラー
ー、15…コンベヤー、16…糞糞管の通路、
17…噴出口への接続部、18…噴出口、19
…噴出口通路、20…高電圧の導電性部材、
21…高電圧線、22…高電圧端子、24…

高電圧発生器、26…アース線、28…アー
スされた金属板、42…発泡体スリーブ、43
…発泡体の金属管、44…発電機。

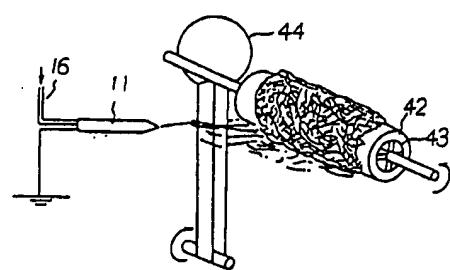
第 1 図



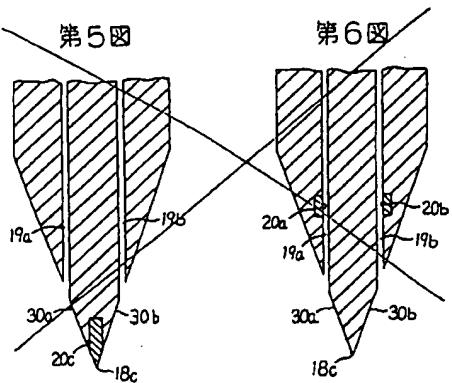
第3図



第5図



第5図



第4図

